

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoshi KASHIWABARA, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HERewith

FOR: COATING LIQUID FOR FORMING COLORED TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM,  
SUBSTRATE WITH COLORED TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR ITS  
PRODUCTION, AND DISPLAY DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP02/05343, filed May 31, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-168161	June 4, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine  
Registration No. 27,013

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-168161

[ST.10/C]:

[JP2001-168161]

出 願 人

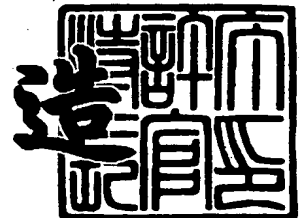
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 5月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3039372

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20010197  
【提出日】 平成13年 6月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/00  
C09B 1/00  
C03C 17/25  
G09F 9/30

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市北本町1丁目10番1号 旭硝子株式会社  
内

【氏名】 柏原 智

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市北本町1丁目10番1号 旭硝子株式会社  
内

【氏名】 本谷 敏

【特許出願人】

【識別番号】 000000044  
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社  
【代表者】 石津 進也  
【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】着色透明導電膜形成用塗布液、着色透明導電膜付き基体およびその製造方法、ならびに表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ルテニウム以外の貴金属の微粒子が担持された金属ルテニウム微粒子を含むことを特徴とする着色透明導電膜形成用塗布液。

【請求項2】

前記金属ルテニウムがさらにルテニウム酸化物および／またはルテニウム水酸化物を含む請求項1に記載の着色透明導電膜形成用塗布液。

【請求項3】

金属ルテニウム微粒子を含む分散媒中に、還元剤を添加した後、ルテニウム以外の貴金属の化合物を含む液媒を添加することにより得られる着色透明導電膜形成用塗布液。

【請求項4】

請求項1、2または3に記載の着色透明導電膜形成用塗布液を基体上に塗布することにより着色透明導電膜を形成する着色透明導電膜付き基体の製造方法。

【請求項5】

前記着色透明導電膜より屈折率が低い透明膜を、前記着色透明導電膜上に形成する請求項4に記載の着色透明導電膜付き基体の製造方法。

【請求項6】

請求項4または5に記載の製造方法によって得られる着色透明導電膜付き基体

【請求項7】

請求項6に記載の着色透明導電膜付き基体から構成される前面板を備え、該着色透明導電膜が該前面板の外表面に形成されている表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基体上に電磁波遮蔽、反射防止、耐薬品性、耐擦傷性等の機能を付与し、膜自体の透過色調がニュートラル（中性）である着色透明導電膜および着色透明導電膜付き基体とその製造方法に関する。また、該着色透明導電膜を形成する着色透明導電膜形成用塗布液、および該基体を前面板として備えた表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

陰極線管、蛍光表示管、プラズマディスプレイパネル等の表示装置では、高コントラスト化・電磁波遮蔽等の目的で、透明な前面板の外表面に着色透明導電膜を形成し、さらに着色透明導電膜の上に低屈折率の透明膜を形成することによって、反射防止機能を付与することが行われている。

## 【0003】

帯電防止の目的で形成される従来の導電膜は、 $1 \times 10^5 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗値を有していれば十分であるのに対し、電磁波遮蔽の目的で形成される導電膜は、 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下、さらには $1 \times 10^2 \Omega/\square$ 以下といった低い表面抵抗値を有することが必要である。

また、近年、透明基体自身による透過画像色調制御と比較して、透明基体の表面処理による透過画像色調制御がコスト等の面から有利となり、透明導電膜に着色をすることによって、色調制御の機能をもたせることが多くなっている。

## 【0004】

これらの機能を有する着色透明導電膜は、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属微粒子を分散させた液を塗布することにより形成される。しかし、金、白金、パラジウムは価格が高いこと、また銀は塩酸、食塩水等に対する耐薬品性が低いことから、金属ルテニウムを用いた着色透明導電膜が提案されている。

## 【0005】

ところで、金属ルテニウムのみを用いた場合、可視光の短波長側の透過率が低いため、透過画像の色調がニュートラルな色調とならない問題が生じる。そのため、補色材料を多量に用いて、色調を補正する必要がある。しかし、補色材料を用いることによって、表面抵抗値の上昇による電磁波遮蔽性能の低下、コストの

上昇、耐擦傷性および耐薬品性の低下等の問題が生じていた。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電磁波遮蔽効果を有し、透明性、耐薬品性および耐擦傷性に優れ、透過色調がニュートラルである着色透明導電膜を形成できる、金属ルテニウム微粒子を用いた着色透明導電膜形成用塗布液の提供を目的とする。また、該着色透明導電膜付き基体とその製造方法、および該基体を前面板として備えた表示装置の提供を目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ルテニウム以外の貴金属の微粒子が担持された金属ルテニウム微粒子（以下、ルテニウム担持微粒子という）を含むことを特徴とする着色透明導電膜形成用塗布液（以下、本塗布液という）を提供する。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、本塗布液を基体上に塗布することにより着色透明導電膜を形成する着色透明導電膜付き基体の製造方法、前記着色透明導電膜より屈折率が低い透明膜を前記着色透明導電膜上に形成する着色透明導電膜付き基体の製造方法、該製造方法によって得られる着色透明導電膜付き基体、および該着色透明導電膜付き基体から構成される前面板を備え、該着色透明導電膜が該前面板の外表面に形成されている表示装置、を提供する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本塗布液中に含まれる金属ルテニウム微粒子は、ルテニウム化合物好ましくはルテニウム塩を、溶媒好ましくは水または有機溶媒に溶解させ、必要に応じアンモニア等で pH を調整した後、還元剤を添加することにより生成される。その後、攪拌等の操作によりゾル化を行う。このとき、金属ルテニウム微粒子の分散性向上を目的として、赤外線照射、紫外線照射、酸化物の添加、加熱処理等を行うことにより、金属ルテニウム微粒子の表面を一部酸化してもよい。

【 0 0 1 0 】

前記ルテニウム塩としては、例えば、ニトロソ硝酸ルテニウム等の硝酸塩、塩化ルテニウム、塩化ルテニウムアンモニウム、塩化ルテニウムカリウム、塩化ルテニウムナトリウム等の塩化物、酢酸ルテニウム等の酢酸塩等が使用できる。

## 【 0 0 1 1 】

前記還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウム等の水素化物や、ギ酸、ホスフィン酸等の有機酸、ホスフィン酸ナトリウム、ロシエル塩等の無機酸塩が使用できる。

## 【 0 0 1 2 】

前記金属ルテニウムはさらにルテニウム酸化物および／またはルテニウム水酸化物を含んでいてもよい。さらに金属ルテニウムは、他の金属を含んでいてもよい。前記他の金属としては、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、銅、コバルト、錫、インジウムおよびタンタルからなる群から選ばれる 1 種以上の金属および／または該金属の酸化物が挙げられる。また、前記他の金属の添加量は、金属ルテニウムに対して、金属換算（酸化物の場合も金属換算）で 0. 1 ～ 1 0 0 %（質量基準とする。物質質量にあっては、特記ないかぎり以下同じ。）であることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また、前記金属ルテニウムは、ルテニウムと前記他の金属とが合金化し、ルテニウム合金となってもよい。この場合の他の金属としては、室温でルテニウムに固溶した状態である金属が耐薬品性の面から特に好ましく、この例として、コバルト、鉄およびパラジウムからなる群より選ばれる 1 種以上が挙げられる。さらにルテニウム合金微粒子が酸化されていてもよい。

## 【 0 0 1 4 】

金属ルテニウム微粒子に、ルテニウム以外の貴金属（以下、単に貴金属という。）の微粒子を担持させる方法としては、金属ルテニウム微粒子を含む分散媒中に、還元剤を添加した後、貴金属の化合物を含む液媒（好ましくは貴金属の塩の溶液）を添加する方法が挙げられる。また、金属ルテニウム微粒子を含む分散媒中に、貴金属の化合物を含む溶媒（好ましくは貴金属の塩の溶液）を添加した後、還元剤を添加する方法も挙げられる。

## 【0015】

本発明に使用される貴金属の平衡電位は、ルテニウムの平衡電位より大きい値であることが好ましい。貴金属の平衡電位がルテニウムの平衡電位より小さい値である場合、担持された貴金属微粒子と金属ルテニウム微粒子の間で局部電池が形成され、担持された貴金属微粒子が再溶解し貴金属微粒子が担持されにくい。担持されやすい貴金属としては、例えば、金、白金、パラジウム、ロジウムおよびオスミウムからなる群から選ばれる1種以上の金属が挙げられる。

## 【0016】

金属ルテニウム微粒子に貴金属微粒子を担持させる場合、得られる着色透明導電膜の透過色調をよりニュートラルな色調（つまり、透過率の波長依存性が小さいこと）とするためには、金属ルテニウムに対して、貴金属が0.1～300モル%となるように貴金属の化合物を含む液媒を添加することが好ましい。微粒子と微粒子との接合部分での接触抵抗を下げ、得られる着色透明導電膜の表面抵抗値を低減させる観点から、金属ルテニウムに対して貴金属が5～60モル%であることが特に好ましい。

## 【0017】

ルテニウム担持微粒子は、単分散した粒子であることが好ましく、平均粒径は10～100nmであることが好ましい。平均粒径が100nm超では、分散しにくくなるとともに光の吸収が大きくなり、着色透明導電膜の光透過率が低下するとともにヘーズが大きくなる。また、平均粒径が10nm未満では、ルテニウム担持微粒子の表面抵抗値が急激に大きくなり、得られる着色透明導電膜の表面抵抗値が急激に大きくなる。平均粒径は30～60nmであることが特に好ましい。

## 【0018】

ルテニウム担持微粒子は、分散媒中に均一に分散させることが必要であり、攪拌を行うことが好ましく、例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモキサー等の市販の粉碎機を使用できる。また、微粒子を分散させる際には、分散の効率を高めるため、20～200℃の範囲で加熱することが好ましい。分散媒の沸点以上で攪拌する場合には加圧して液相が保持できる状態で行う。こう



してルテニウム担持微粒子がコロイド粒子として分散した水性ゾルまたはオルガノゾルが得られる。

#### 【0019】

前記水性ゾルまたはオルガノゾルは、そのまま塗布液として使用できる。また、基体に対する濡れ性を向上させるために、水性ゾルまたはオルガノゾルを濃縮して得られた金属微粒子を有機溶媒に分散し塗布液とすることもでき、水性ゾルの水分を有機溶媒で置換して塗布液とすることもできる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール等の各種ブチルアルコール等のアルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、2, 4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコール等のケトン類、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル類からなる群から選ばれる1種以上の溶媒を使用できる。

#### 【0020】

また、液の粘度、表面張力および濡れひろがり性を調整するために、本塗布液にバインダーとして作用するマトリックス成分を添加してもよい。具体的には、 $M(OR)_x \cdot R'_{4-x}$  (Mはけい素、チタンまたはジルコニウム。RおよびR'はそれぞれ独立にアルキル基。Xは1、2、3または4。)の金属アルコキシドおよび/またはそれらの部分加水分解物を添加できる。

#### 【0021】

基体に対する濡れ性を向上させるために、本塗布液に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステル等が挙げられる。

#### 【0022】

本塗布液中のルテニウム担持微粒子の濃度は、本塗布液の流動性、本塗布液中のルテニウム担持微粒子の分散性の点から、本塗布液中に、0.1～3%であることが好ましく、0.3～0.8%であることが特に好ましい。

#### 【0023】

本塗布液を基体上へ塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、ディップ

ブコート法、スプレーコート法が挙げられる。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成して防眩性能を付与してもよく、また、着色透明導電膜上にシリカ被膜等のハードコートやノングレアコートを設けてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

本塗布液中の分散媒が着色透明導電膜中に残留するのを防ぐために、着色透明導電膜の加熱処理を行うのが好ましい。加熱温度としては通常、基体の軟化点よりも低い温度を任意に選択できるが、例えば陰極線管用パネルの場合、好ましい加熱温度は 1 0 0 ~ 5 0 0 ℃ である。

## 【 0 0 2 5 】

得られる着色透明導電膜の膜厚は、塗布時の基体の温度、塗布液の濃度等により任意に調整できるが、2 0 ~ 1 0 0 n m であることが好ましい。膜厚が 2 0 n m 未満では、微粒子が基体上で均等に分散しにくく、所望の導電性が得られにくく、膜厚が 1 0 0 n m 超では、膜による光の吸収が強すぎ、可視光透過率が下がりがやすいため、好ましくない。膜厚が 2 0 ~ 6 0 n m であることが特に好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

着色透明導電膜の透過色調がニュートラルな色調であるためには、4 0 0 ~ 7 0 0 n m の波長領域における透過率の最大値  $T_{MAX}$  と最小値  $T_{MIN}$  の比  $T_{MIN}/T_{MAX}$  が 0. 8 5 以上であることが好ましい。0. 8 5 未満では、目視で黒以外の着色が確認でき、所望の透過色調となりにくい。比  $T_{MIN}/T_{MAX}$  は 0. 9 0 以上とすることが特に好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本塗布液を塗布することによって形成される着色透明導電膜の透過色調をニュートラルな色調とするためには、本塗布液中の金属ルテニウム微粒子に貴金属微粒子が担持されていることが必要である。貴金属微粒子が担持されていない金属ルテニウム微粒子を含む塗布液を塗布することによって形成された着色透明導電膜は、透過色調がニュートラルではなく、かつ耐擦傷性も低い。透過色調がニュートラルな色調となる効果が現れる理由として、貴金属微粒子が担持されていることにより、貴金属微粒子の性質が現れにくくなることが推察される。

## 【0028】

また、前記着色透明導電膜より屈折率が低い低屈折率膜を着色透明導電膜上に形成し、低反射着色透明導電膜を形成することもできる。

## 【0029】

例えば、基体がガラス（屈折率  $n = 1.52$ ）の場合、着色透明導電膜上に、（導電膜の屈折率）／（低屈折率膜の屈折率）の比の値が約 1.23 となるような低屈折率膜を形成すると、可視光反射率を最も低減させうる。

## 【0030】

低屈折率膜は、 $MgF_2$  ソルを含む液媒および／またはシリコンアルコキシドを含む液媒を用いて形成できる。例えば、基体がガラスの場合、 $MgF_2$  ソルを含む液媒を用いて形成した低屈折率膜は反射率低減の点で優れており、一方、シリコンアルコキシドを含む液媒を用いて形成した低屈折率膜は膜の硬度や耐擦傷性の点で優れている。

## 【0031】

シリコンアルコキシドを含む液媒としては、 $Si(OQ)_y \cdot Q'_{4-y}$ （ $Q$  および  $Q'$  はそれぞれ独立にアルキル基。  $y$  は 3 または 4。）で示されるシリコンアルコキシドおよび／またはそれらの部分加水分解物を含む液媒が挙げられる。シリコンアルコキシドとしては、例えば、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラメトキシド、シリコンテトライソプロポキシド、シリコンテトラブトキシド等が好ましく使用できる。

## 【0032】

シリコンアルコキシドは、アルコール、エステル、エーテル等の溶媒に溶解して用いることもでき、また、前記溶液に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、アンモニア水溶液等を添加してシリコンアルコキシドを加水分解して用いることもできる。また、シリコンアルコキシドの濃度は、塗布液の保存安定性の観点から、液媒に対して  $SiO_2$  換算で 0.1～30% が好ましい。

## 【0033】

また、低屈折率膜の強度向上のためにバインダーを塗布液中に添加してもよい。バインダーとしては、例えば、ジルコニウム、チタン、錫およびアルミニウム

からなる群から選ばれる 1 種以上の金属のアルコキシドや、これらの部分加水分解物が好ましく使用できる。

#### 【0034】

着色透明導電膜上に形成された低屈折率膜の膜厚は任意に調整できる。好ましい膜厚は 30～100 nm である。前記膜厚範囲を外れると、二重干渉効果による低反射性が充分には実現しにくい。さらに好ましくは 30～80 nm である。

#### 【0035】

本発明においては、着色透明導電膜の上層に、または上層と下層とに低屈折率膜を形成して多層導電膜を形成できる。反射防止をしたい光（例えば、可視光である 500～550 nm の波長の光）の波長を  $\lambda$  とすると、基体側より、高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ  $\lambda/2$ － $\lambda/4$ 、または  $\lambda/4$ － $\lambda/4$  で形成した 2 層の低反射膜、基体側より中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ  $\lambda/4$ － $\lambda/2$ － $\lambda/4$  で形成した 3 層の低反射膜、および基体側より低屈折率層－中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ  $\lambda/2$ － $\lambda/2$ － $\lambda/2$ － $\lambda/4$  で形成した 4 層の低反射膜等が典型例として知られている。

本発明における着色透明導電膜は前記中屈折率層または前記高屈折率層として使用できる。

#### 【0036】

本発明における基体は透明な基体が好ましく、例えば、ガラス、プラスチック等からなる平板、湾曲板、立体物、フィルム等が挙げられる。本発明の表示装置としては、例えば、陰極線管、蛍光表示管、プラズマディスプレイパネル等が挙げられ、これらの表示装置の前面板（すなわち画像が表示される部分）の外側表面に前記着色透明導電膜が形成されるが、外側表面と内側表面とに前記着色透明導電膜が形成されることを妨げるものではない。

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。例 1～3 が実施例、および例 4～6 が比較例であり、得られた膜（または膜付き基体）の評価方法は次のとおりである。

【0038】

1) 表面抵抗値：ローレスタ抵抗測定器（三菱化学社製）により陰極線管用パネルの外側表面上に形成された膜の表面抵抗値（単位： $\Omega/\square$ ）を測定した。

【0039】

2)  $T_{\text{MIN}}/T_{\text{MAX}}$ ：分光光度計（島津製作所製UV-2100）により400～700nmの波長領域において、膜を形成した陰極線管用パネルから切り出した膜付きガラス片の透過率を測定し、この波長領域における透過率の最大値 $T_{\text{MAX}}$ および最小値 $T_{\text{MIN}}$ から $T_{\text{MIN}}/T_{\text{MAX}}$ を算出した。

【0040】

3) 耐擦傷性：9.8N荷重下において消しゴム（ライオン社製50-50）で陰極線管用パネル表面上に形成された膜表面を50回往復後、その表面の傷付き度合を目視で判断した。評価基準は、○：傷が全く付かない、△：傷が少し付く、×：一部に膜剥離が生じる、とした。評価「○」が実用上好ましい。

【0041】

4) 鉛筆硬度：陰極線管用パネル表面上に形成された膜の「鉛筆ひっかき値」（JIS K5400）を測定した。8H以上が実用上好ましい。

【0042】

5) 可視光反射率：GAMMA分光反射率スペクトル測定器により陰極線管用パネル表面上に形成された膜の可視光反射率を測定した。パネル裏面からの反射を抑制するため、陰極線管用パネルの裏側を黒く塗って、測定に供した。0.5%以下が実用上好ましい。

【0043】

6) 膜透過率：分光光度計（島津製作所製UV-2100）により、膜を形成した陰極線管用パネルから切り出した膜付きガラス片の透過率を測定し、さらにこの値よりブランク値として測定した陰極線管用パネルのガラス片の透過率を差し引き、555nmにおける膜透過率を算出した。55～65%の範囲内であることが実用上好ましい。

【0044】

7) 耐薬品性：0.5モル／リットルの塩酸水溶液に5日間浸漬前後の555

nmにおける膜透過率の差の絶対値 $\Delta$ (%)を測定した。値が大きいと、耐薬品性が劣っていることを意味し、2.0%以下が実用上好ましい。

【0045】

8) 透過スペクトル：分光光度計（島津製作所製UV-2100）により400～700nmの波長領域において、膜を形成した陰極線管用パネルから切り出した膜付きガラス片の透過率を測定し、さらにこの値よりブランク値として測定した陰極線管用パネルのガラス片の透過率を差し引いた。

【0046】

また、平均粒径は粒径分布測定装置（日機装社製マイクロトラックUPA）を用いて、塗布液中の微粒子が凝集しない条件で粒径を測定し、粒度分布から粒径のメジアンを計算した。

【0047】

また、実施例および比較例における陰極線管用パネルとは、17型（すなわち対角長約442mmで、アスペクト比4：3）のフラットパネル（色調はクリアー）とファンネルとを、フリットを用いて昇温下で真空溶着し、室温まで冷却した後のパネルである。

【0048】

希釈液、ルテニウムヒドロゾル、シリカ液および金ヒドロゾルは下記のとおり調製を行った。

【0049】

〔希釈液〕

水／エタノール／メタノール／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝50／42／5／3（質量比）となるよう混合した液を希釈液として用いた。

【0050】

〔0.5%ルテニウムヒドロゾル〕

三塩化ルテニウム水溶液（ルテニウム分0.1%）に、ルテニウムに対して4倍モルの水素化ホウ素ナトリウムを添加して金属ルテニウムを還元析出させ、攪拌後、平均粒径が20nmである金属ルテニウム微粒子を含むヒドロゾルを得た。ついで濃縮を行い、金属ルテニウム微粒子濃度0.5%のルテニウムヒドロゾ

ルを得た。このヒドロゾルには未反応の水素化ホウ素ナトリウムは認められなかった。

## 【0051】

## [0.8%シリカ液]

シリコンテトラエトキシドのエタノール溶液に、適量の希塩酸を加えてエトキシドの全量を加水分解し、さらに適量のエタノールを加えシリカ分5%を含むエタノール液を調製した。ついで、前記希釈液で希釈し、シリカ分0.8%のシリカ液を得た。

## 【0052】

## [0.5%金ヒドロゾル]

塩化金酸水溶液（金分0.1%）に、金に対して2倍モルのホルムアルデヒドを添加して金属金を還元析出させ、攪拌後、平均粒径が18nmの金属金微粒子を含むヒドロゾルを得た。ついで濃縮を行い金属金微粒子濃度0.5%の金ヒドロゾルを得た。このヒドロゾルには未反応のホルムアルデヒドは認められなかった。

## 【0053】

## [例1]

添加されるベキルテニウムヒドロゾル中の金属ルテニウムに対して11モル%に相当する金分を含む塩化金酸水溶液と、還元剤として金属ルテニウムに対して11モル%（すなわち金と等モル）に相当する水素化ホウ素ナトリウムを新たに添加した0.5%ルテニウムヒドロゾルを用意した。

## 【0054】

塩化金酸水溶液に、この還元剤添加ルテニウムヒドロゾルを添加して金担持ルテニウムヒドロゾルを得た。ゾル中の粒子の平均粒径は30nmであった。このヒドロゾルを濃縮して金属分濃度3.0%とした後、前記希釈液で希釈して金属分濃度0.5%の着色透明導電膜形成用塗布液を得た。

## 【0055】

陰極線管用パネルの外表面にこの塗布液をスピンコート法により150回/分、100秒の条件下で塗布し、室温で乾燥して着色透明導電膜を形成した。ついで

で、着色透明導電膜上に0.8%シリカ液をスピンコート法により150回/分、100秒の条件下で塗布し、室温で乾燥後、180℃で30分間加熱して、着色透明導電膜上に $\text{SiO}_2$ 低屈折率膜が積層された多層導電膜を形成した。得られた多層導電膜の評価結果と透過スペクトルを表1および図1に示す（以下の例2～6の評価結果と透過スペクトルも同様に表1および図2～6に示す。）。

【0056】

〔例2〕

添加されるべきルテニウムヒドロゾル中の金属ルテニウムに対して12モル%に相当する白金分を含む塩化白金酸水溶液と、還元剤として金属ルテニウムに対して24モル%（すなわち白金の2倍モル）に相当するホルムアルデヒドを新たに添加した0.5%ルテニウムヒドロゾルを用意した。

【0057】

塩化白金酸水溶液に、この還元剤添加ルテニウムヒドロゾルを添加して白金担持ルテニウムヒドロゾルを得た。ゾル中の粒子の平均粒径は52nmであった。このヒドロゾルを濃縮して金属分濃度2.0%とした後、前記希釈液で希釈して金属分濃度0.5%の着色透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液と0.8%シリカ液を例1と同様に陰極線管用パネルの外表面に処理して、多層導電膜を形成した。

【0058】

〔例3〕

添加されるべきルテニウムヒドロゾル中の金属ルテニウムに対して19モル%に相当するパラジウム分を含む酢酸パラジウム水溶液と、還元剤として金属ルテニウムに対して47.5モル%（すなわちパラジウムの2.5倍モル）に相当するホルムアルデヒドを新たに添加した0.5%ルテニウムヒドロゾルを用意した。

【0059】

酢酸パラジウム水溶液に、この還元剤添加ルテニウムヒドロゾルを添加してパラジウム担持ルテニウムヒドロゾルを得た。ゾル中の粒子の平均粒径は34nmであった。このヒドロゾルを濃縮して金属分濃度4.5%とした後、前記希釈液



で希釈して金属分濃度 0.5% の着色透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液と 0.8% シリカ液を例 1 と同様に陰極線管用パネルの外表面に処理して、多層導電膜を形成した。

## 【0060】

## [例 4]

0.5% ルテニウムヒドロゾル（水媒体）を還元剤を添加することなく濃縮して、金属分濃度 2.2% とした後、前記希釈液で希釈して金属分濃度 0.5% の着色透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液と 0.8% シリカ液を例 1 と同様に陰極線管用パネルの外表面に処理して、多層導電膜を形成した。

## 【0061】

## [例 5]

0.5% ルテニウムヒドロゾルと、このルテニウムヒドロゾル中の金属ルテニウムに対して 18 モル% に相当する金分を含む 0.5% 金ヒドロゾルを混合してルテニウム・金混合ヒドロゾルを得た。ゾル中の粒子の平均粒径は 18 nm であった。この混合に基づく粒子の混合による凝集は観察されなかった。このルテニウム・金混合ヒドロゾルを濃縮し、金属分濃度 2.0% とした後、希釈液で希釈して金属分濃度 0.4% の着色透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液と 0.8% シリカ液を例 1 と同様に陰極線管用パネルの外表面に処理して、多層導電膜を形成した。

## 【0062】

## [例 6]

青色顔料であるフタロシアニンブルーをサンドミルで 1 時間粉碎した後、解膠して、水を溶媒として、1.0% フタロシアニンブルー分散液を調整した。1.0% フタロシアニンブルー分散液 / 0.5% ルテニウムヒドロゾル = 3 / 7（質量比）となるように混合した。この液中の粒子の平均粒径は 300 nm であった。前記希釈液で希釈して金属ルテニウム微粒子単独で濃度 0.3% となるように希釈して、着色透明導電膜形成用塗布液を得た。この塗布液と 0.8% シリカ液を例 1 と同様に陰極線管用パネルの外表面に処理して、多層導電膜を形成した。

## 【0063】

【表 1】

例	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	$T_{MIN}/$ $T_{MAX}$	耐 擦 傷 性	鉛筆硬 度	可視光反射 率 (%)	膜透過率 (%)	耐薬品性 $\Delta$ (%)
1	420	0.90	○	9H	0.3	55	0.1
2	630	0.97	○	9H	0.3	62	0.1
3	1200	0.93	○	9H	0.4	65	0.2
4	1900	0.72	○	9H	0.2	65	0.1
5	2100	0.83	$\Delta$	7H	0.3	58	0.1
6	3200	0.84	×	5H	0.6	56	0.1

【0064】

## 【発明の効果】

本塗布液を基体に塗布することにより、電磁波遮蔽効果を有し、透明性、耐薬品性および耐擦傷性に優れ、透過色調がニュートラルである着色透明導電膜を形成できる。本発明は金属ルテニウム微粒子を用いるため、比較的安価に製造でき、特に陰極線管用パネル等の大面積の基体に適用でき、量産も容易であるため工業的価値が高い。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 例 1 の多層導電膜の透過スペクトル

【図 2】 例 2 の多層導電膜の透過スペクトル

【図 3】 例 3 の多層導電膜の透過スペクトル

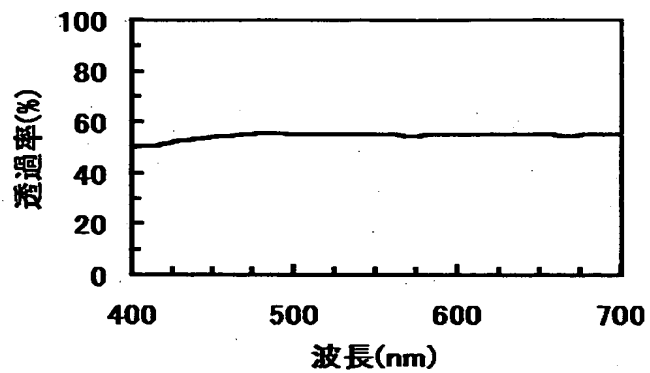
【図 4】 例 4 の多層導電膜の透過スペクトル

【図 5】 例 5 の多層導電膜の透過スペクトル

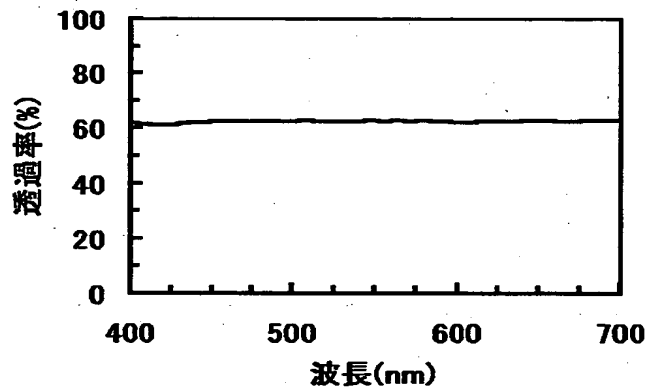
【図 6】 例 6 の多層導電膜の透過スペクトル

【書類名】 図面

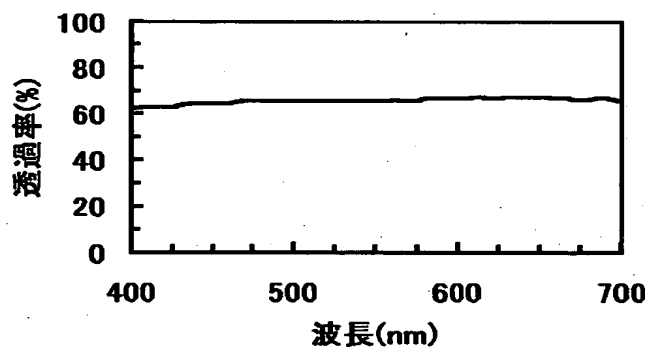
【図 1】



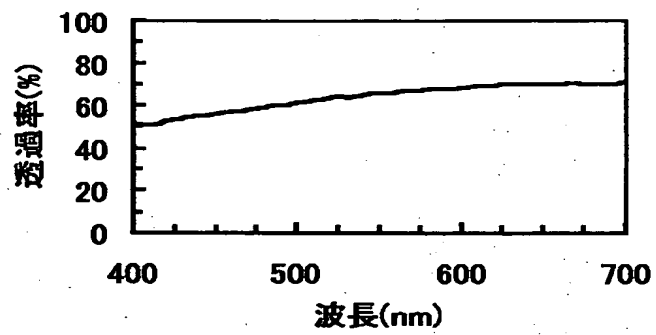
【図 2】



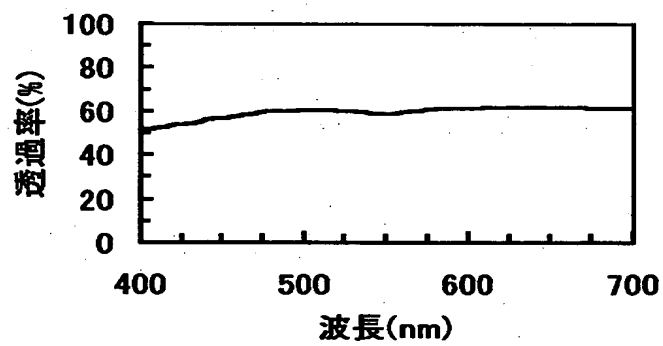
【図 3】



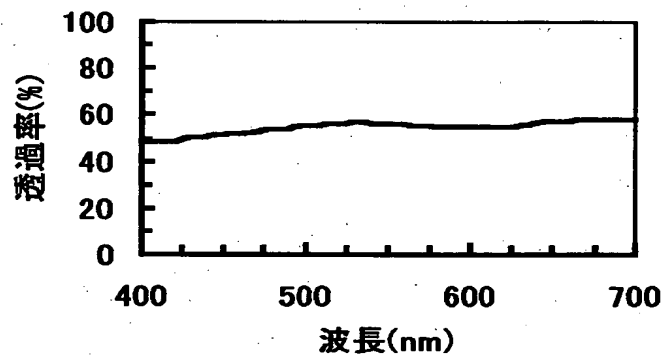
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電磁波遮蔽効果を有し、透明性、耐薬品性および耐擦傷性に優れ、透過色調がニュートラルである着色透明導電膜を形成できる、金属ルテニウム微粒子を用いた着色透明導電膜形成用塗布液の提供。該着色透明導電膜付き基体とその製造方法、該基体を前面板として備えた表示装置の提供。

【解決手段】 ルテニウム以外の貴金属の微粒子が担持された金属ルテニウム微粒子を含むことを特徴とする着色透明導電膜形成用塗布液。前記貴金属微粒子を担持させる方法としては、金属ルテニウム微粒子を含む分散媒中に、還元剤を添加した後、貴金属の化合物を含む液媒を添加する方法が挙げられる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社